

УДК 535.34

ВЛИЯНИЕ РАЗВЕТВЛЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ЛОКАЛЬНУЮ КОНФОРМАЦИОННУЮ ДИНАМИКУ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Д.И. Камалова, И.М. Колядко, А.Б. Ремизов, М.Х. Салахов

Аннотация

С помощью метода конформационных зондов изучены вторичные релаксационные переходы и локальная конформационная динамика в разветвлённых сополимерах метилметакрилата. Показано, что изменение молекулярной массы полимера не оказывает влияния на температуру замораживания конформационного равновесия малых зондов в полимере, эффективные размеры подвижных элементов свободного объёма в разветвлённых полиметилметакрилатах меньше по сравнению с линейными аналогами.

Ключевые слова: вторичные релаксационные переходы, локальная динамика стеклообразных полимеров, свободный объём, ИК-спектроскопия.

Введение

В последние десятилетия наблюдается устойчивый интерес исследователей к классу так называемых разветвлённых и гиперразветвлённых полимеров. Интерес к разветвлённым и гиперразветвлённым полимерам, исследование их высоких диффузионно-сорбционных и транспортных свойств по отношению к низкомолекулярным веществам являются чрезвычайно важными в аспекте их применения в качестве фармакологических наноконтейнеров в медицине и наноконтейнеров функциональных добавок при производстве модифицированных полимеров с новыми физико-химическими свойствами [1]. Как и дендримеры, они проявляют способность к инкапсулированию молекул «гостя» подобно тому, как амфифильные молекулы мыла, у которых гидрофобная и гидрофильная части химически соединены, «прицепляют» нерастворимый жир к воде (гидрофобные части «прилипают» к жиру). Почти половина ценных лекарственных препаратов, используемых в терапевтических целях, являются гидрофобными. Они нерастворимы в воде и часто с трудом проникают внутрь клеток, что осложняет их практическое применение. Молекулы лекарственных соединений можно связать с частицами, диаметр которых намного меньше 1 мкм. Такие частицы-носители движутся в кровотоке, почти не создавая опасности закупорки капилляров и других кровеносных сосудов, что обычно происходит при введении в кровь нерастворимых порошков. Таким образом, лекарства могут вводиться при помощи обычных внутривенных инъекций, что позволяет существенно повысить эффективность и скорость воздействия лекарственных препаратов на ткани человеческого организма [2].

Причиной необычных свойств разветвлённых и гиперразветвлённых полимеров является особая топологическая структура, которая характеризуется высокой концентрацией концевых цепей и узлов ветвления в периферическом слое и сердцевине макромолекулы. Если дендримеры представляют собой монодисперсные макромолекулярные структуры с регулярной архитектурой и степенью разветвления, близкой к 100%, то разветвлённые и гиперразветвлённые полимеры – полидисперсные

макромолекулярные структуры с нерегулярной архитектурой, степень разветвления в которых превышает 50%. Молекулярная структура таких полимеров представлена линейными, разветвленными и концевыми звеньями [1].

В качестве примера применения разветвленных полимеров как новых систем доставки в [3] изучена роль топологии и амфифильности в инкапсулировании молекул «гостя» модифицированными гиперразветвленными полиэтиленiminaми. Показано, что ковалентно модифицированные гиперразветвленные полимеры с гидрофобной оболочкой отбирают полярные красители из жидкой фазы. Для того чтобы подтвердить мицеллярные свойства амидированных полиэтилениминов с нейтральными и катионными сердцевинами, в работе была оценена их способность к инкапсулированию полярного «гостя» в сравнении с модифицированным линейным полиэтиленимином.

Как и в случае линейных полимеров, при изучении возможностей применения разветвленных и сверхразветвленных полимеров необходима информация о подвижности макромолекул, распределении свободного объема и транспорте низкомолекулярных соединений в них. В настоящей работе методом конформационно-неоднородных зондов [4, 5] исследуется локальная конформационная динамика и вторичные релаксационные переходы разветвленных полиметакрилатов с различным соотношением метакрилат-разветвляющий агент-регулятор роста цепей, а также линейного полиметилметакрилата различной молекулярной массы.

1. Экспериментальная часть

Наблюдение за конформационным равновесием зондов в полимерах осуществляли по ИК-спектрам поглощения, которые регистрировали на Фурье-спектрометре Spectrum100 фирмы Perkin Elmer в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Число сканов 16, расстояние между точками 1 см^{-1} . Методика проведения эксперимента и обработки спектроскопической информации описана в [5]. Изучали полимерные плёнки разветвленных сополимеров ММА состава $100:2:2$ и $100:12:2$, синтезированных радикальной полимеризацией и условно обозначенных как B_2 и B_5 , а также полимерные плёнки ПММА с молекулярной массой $M_\eta = 130000$, 8600 и 2400 , условно обозначенные нами как ПММА-1, ПММА-28, ПММА-30 соответственно. ПММА-28 получен радикальной полимеризацией в толуоле в отсутствие 1-декантиола. ПММА-30 также получен радикальной полимеризацией в толуоле, но в присутствии 2 мол.% передатчика цепи – 1-декантиола. Плёнки образцов B_2 , B_5 , ПММА-1, ПММА-28, ПММА-30 имели толщину $0.04\text{--}0.35\text{ мм}$ и готовились из раствора полимеров в хлороформе (ХЧ фирмы АО ЭКРОС). Полученный раствор наносили на пластину КВг и выдерживали при комнатной температуре ($\sim 25^\circ\text{C}$) и в печи при температуре 40°C до испарения растворителя.

В качестве зондов использовались следующие низкомолекулярные конформационно-неоднородные соединения: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) марки ХЧ, произведённый в ЗАО «МОСРЕАКТИВ»; 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ) 98%-ной чистоты фирмы FLUKA; 1,2-дифенилэтан (ДФЭ) фирмы ACROS ORGANICS 99%-ной чистоты. Аналитическими конформационно-чувствительными были пары полос поглощения: $710/655$, $700/580$, $638/616$ и $523/580\text{ см}^{-1}$, которые относятся к транс- и гош-конформациям соответственно. Следует отметить, что аналитические полосы зондов выбраны так, что они попадают в область прозрачности исследуемых полимеров.

Зонды ТБЭ и ДХЭ вводили в полимер из газовой фазы при комнатной температуре. В зависимости от пары зонд-полимер время насыщения зондом полимера концентрации 1–4% составило от 3 мин до 15 ч. Затем для гомогенного распреде-

ления зонда в объёме полимера образцы выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких дней и выпаривали излишки зонда в печи при температуре 40 °С от 1 до 8 ч в зависимости от образца.

Поскольку при комнатной температуре ДФЭ является кристаллическим, то для введения этого зонда в полимер готовили тройную смесь: зонд + полимер + растворитель. Полученный раствор наносили на пластину КВг и выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких дней для удаления растворителя. Общую концентрацию зонда, толщину плёнки и содержание растворителя в плёнке определяли по закону Ламберта–Бугера–Бера из ИК-спектров путём сравнения полученных спектров со спектрами образцов с известной концентрацией. Вычисления объёмов V_p^\neq , необходимых для конформационных превращений зондов и фрагментов макромолекул, проводили с использованием метода групповых инкрементов [4, 5].

Для изучения влияния температуры на конформационную динамику зонда использовали криостат фирмы Spescas, охлаждаемый жидким азотом. Температуру измеряли в диапазоне 300–100 К с точностью ± 1 К. При использовании зондов ДФЭ и ДПБФЭ температуру варьировали в диапазоне от 400 до 100 К.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 в качестве примера представлены фрагменты полученных ИК-Фурье-спектров поглощения зонда ТБЭ в ПММА с молекулярной массой, равной 8600. Были получены температурные зависимости оптических плотностей конформационно-чувствительных полос поглощения молекул зондов в исследуемых полимерах. Величины оптических плотностей связаны с константой конформационного равновесия молекул зонда K в полимере: $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}}) = \ln K + \text{const.}$ Зависимости $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}}) = f(1/T)$ имеют излом при температуре T_f (рис. 2, табл. 1). При температурах $T > T_f$ в молекулах зонда происходит внутреннее вращение вокруг связи С–С, и имеется смесь транс- и гош-конформаций. Соотношение конформаций, то есть константа равновесия, зависит от T . При температуре T_f вращение прекращается, равновесие замораживается, а при температурах $T < T_f$ величина K от температуры не зависит. В табл. 1 приведены также ранее полученные методом конформационных зондов температуры замораживания зондов в неразветвлённом ПММА с молекулярной массой $M=130000$ [4]. В случае неразветвлённого ПММА в качестве зондов использовались БФЭ, ДХЭ, МДХФО, ТБЭ, ДПБФЭ (табл. 1) и была получена прямолинейная зависимость $T_f = f(V_p^\neq)$. Используя эту зависимость, можно определить величину $T_f \approx 280$ К для зонда ДФЭ в ПММА-1.

Для анализа релаксационных переходов в полимерах величины T_f можно соотносить с активационными объёмами V_p^\neq зондов [4, 5]. Замораживание конформационной подвижности зонда связано с тем, что вблизи введённой молекулы отсутствует полость, размер которой позволяет произойти конформационному переходу, то есть средний размер полости в полимере при температуре T_f близок к размеру вращающегося фрагмента зонда. В процессе теплового движения подвижные элементы свободного объёма (ЭСО) соединяются и разъединяются с неподвижными ЭСО. Формирование подвижных ЭСО обусловлено тепловыми движениями атомов полимерных цепей, в том числе и внутренним вращением различных боковых и концевых фрагментов макромолекул. Размеры подвижных ЭСО определяются преимущественно размерами вращающихся фрагментов полимерных цепей. Методом конформационно-неоднородных зондов определяются эффективные размеры подвижных ЭСО [4, 5].

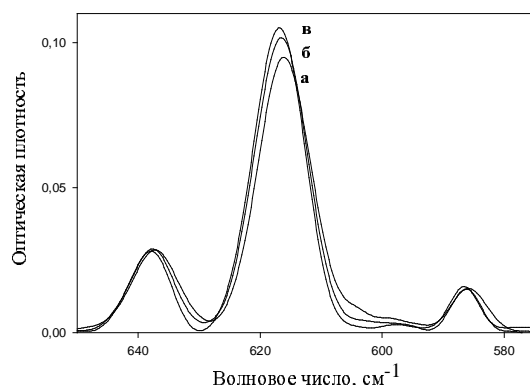


Рис. 1. Фрагменты ИК-Фурье-спектров ТБЭ в ПММА-28 при разных температурах: а) 123 К, б) 193 К, в) 273 К

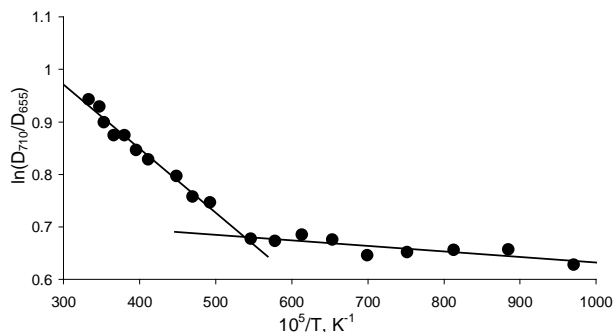


Рис. 2. Зависимость логарифма отношения оптической плотности конформационно-чувствительных полос поглощения зонда ДХЭ в ПММА-28 от обратной температуры

Метод позволяет определить природу вторичных релаксационных переходов макромолекулы. Например, конформационная подвижность ТБЭ в ПММА-28 прекращается при $T_f = 235 \pm 15$ К, объём вращающегося фрагмента составляет 57 \AA^3 . Поэтому при $T_f = 235 \pm 15$ К средний объём полости в ПММА близок к 57 \AA^3 . Конформационная подвижность ДХЭ в ПММА-30 прекращается при $T_f = 175 \pm 20$ К, объём вращающегося фрагмента составляет 24 \AA^3 . Можно считать, что при $T_f = 175 \pm 20$ К средний объём полости в ПММА близок к 24 \AA^3 .

В табл. 1 представлены температуры вторичных релаксационных переходов $T_{\text{rel}} = T_f$ в неразветвлённом ПММА различной молекулярной массы. Молекулярная масса полимера не влияет на температуру замораживания конформационных переходов малых зондов.

Для определения вида релаксатора ПММА, конформационная подвижность которого замораживается при определённой температуре T_f , нужно сопоставить объёмы релаксаторов ПММА с величиной V_p^\neq зонда, соответствующего рассматриваемой T_f . Вращающиеся фрагменты (релаксаторы) макромолекулы ПММА показаны на рис. 3, где представлены возможные конформации повторяющего звена ПММА. Для поворота группы OCH_3 вокруг связи 3 требуется объём 26 \AA^3 (первый релаксатор). Для поворота группы C(O)OCH_3 вокруг связи 2 требуется 48 \AA^3 (второй релаксатор). Сравнивая объёмы этих релаксаторов с величинами V_p^\neq зондов (табл. 1 и 2), можно заключить, что при температурах $T_f = 190$ и 240 К проис-

Табл. 1

Температуры замораживания T_f конформационных переходов зондов в ПММА с разной молекулярной массой

Зонд	Вращающийся фрагмент	$V_p^\neq, \text{\AA}^3$	T_f, K		
			ПММА-28 $M_\eta = 8600$	ПММА-30 $M_\eta = 2400$	ПММА-1 $M_\eta = 130000$
1,2-бромфторэтан (БФЭ)	CH_2F	13	–	–	190 ± 20
1,2-дихлорэтан (ДХЭ)	CH_2Cl	24	180 ± 10	190 ± 30	195 ± 10
метоксидихлорфосфиноксид (МДХФО)	OCH_3	26	–	–	190 ± 15
1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ)	CHBr_2	57	235 ± 15	230 ± 30	240 ± 10
1,2-дифенилэтан (ДФЭ)	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	86	220 ± 20	220 ± 20	~ 280
1,2-дипарабромфенилэтан (ДПБФЭ)	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	108	–	–	325 ± 20

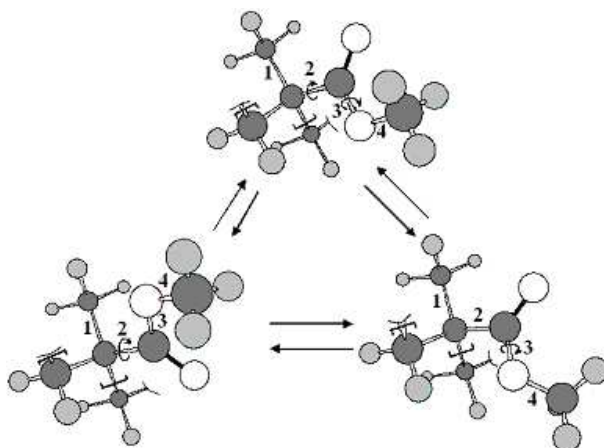


Рис. 3. Возможные конформации звена ПММА. Стрелками показаны оси вращения фрагментов. Атом водорода – серый кружочек, атом углерода – тёмно-серый кружочек, атом кислорода – белый кружочек

ходит замораживание конформационной подвижности групп OCH_3 и $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ соответственно. При температуре 280 К замораживается подвижность типа «коленчатый вал А» одного звена ПММА-1 [7] (рис. 4). В этом случае оси вращения коллинеарны. Для наглядного представления движения типа «коленчатый вал» можно отметить следующее. Если совместить конформации, то получается шестичленный цикл, аналогичный циклогексану. Для каждой из конформаций такой цикл достроен тонкими линиями на рис. 4. При температуре 325 К замораживается подвижность типа «коленчатый вал В» двух звеньев ПММА-1 [7] (рис. 5).

В табл. 2 приведены температуры замораживания конформационных переходов молекул зондов в разветвлённых сополимерах ММА, из которой видно, что объёмы

Табл. 2

Температуры релаксационных переходов T_{rel} разветвлённых сополимеров ММА (B_2 , B_5) и неразветвлённого ПММА-1

Релаксатор	Объём релаксатора, \AA^3	T_{rel} , К		
		Сополимер B_2 ($T_g = 371$ К)	Сополимер B_5 ($T_g = 346$ К)	ПММА-1 ($T_g = 380$ К)
OCH_3	26	190 ± 10	185 ± 10	190 ± 15
$C(O)OCH_3$	48	285 ± 15	260 ± 5	240 ± 10
Коленвал А	86	–	–	280
Коленвал В	108	–	–	325 ± 20
Сегмент		370 ± 10	350 ± 5	380

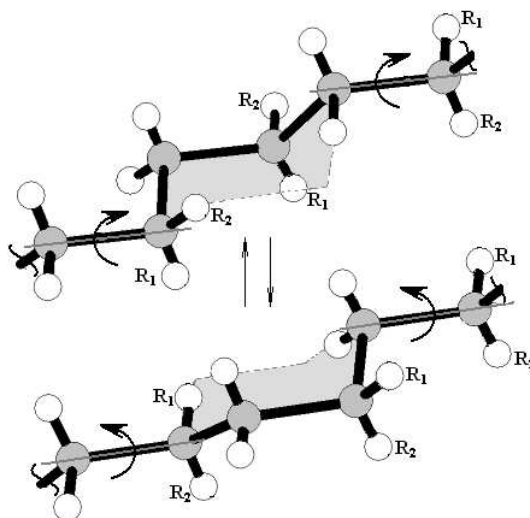


Рис. 4. Конформационная динамика типа «коленчатый вал А» из одного звена ПММА ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C(O)OCH_3$)

релаксаторов в них при температуре ~ 190 К также близки к 26 \AA^3 (первый релаксатор). В стеклообразных разветвлённых B_2 и B_5 отсутствуют вторичные релаксационные переходы, связанные с замораживаем движения типа «коленчатый вал А и В». На основании полученных данных эффективный объём подвижной «дырки» для комнатной температуры (300 К) оценивается нами как 57 \AA^3 в образце B_2 и 75 \AA^3 в образце B_5 . Таким образом, эффективные размеры подвижных элементов свободного объёма в обоих разветвлённых ПММА стали меньше по сравнению с линейным аналогом, для которого как метод конформационных зондов, так и метод спектроскопии аннигиляции позитронов дали 93 \AA^3 [7]. Следовательно, свободный объём разветвлённых ПММА формируется главным образом из «дырок» меньшего размера, чем в линейном ПММА. Подвижные «дырки» образуют цилиндрические поры (каналы), которые способствуют перескоку диффундирующей молекулы из одного положения равновесия в другое (соседнее). Температуры замораживания конформационной подвижности зонда ДФЭ близки к температурам стеклования разветвлённых сополимеров [8], что позволяет отнести эти переходы к α -релаксации.

Разветвлённая архитектура полимеров предполагает наличие в них избыточного свободного объёма, благодаря которому они обладают высокой сорбционной спо-

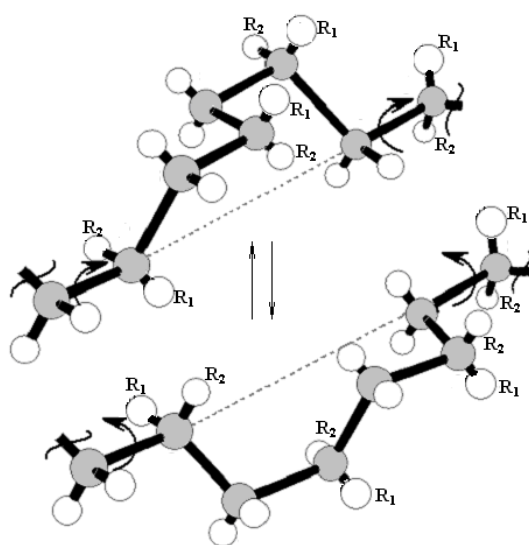


Рис. 5. Конформационная динамика типа «коленчатый вал В» из двух звеньев ПММА ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$)

способностью по сравнению с линейными аналогами [1]. Поэтому можно считать, что и число эффективных подвижных элементов свободного объёма, способствующих диффузии низкомолекулярных соединений, у разветвлённых полимеров больше.

Авторы благодарят кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Института проблем химической физики РАН С.В. Курмаза за предоставление полимерных образцов.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (№ НШ-2965.2008.2).

Summary

D.I. Kamalova, I.M. Kolyadko, A.B. Remizov, M.Kh. Salakhov. Effect of Branching and Molecular Mass on Local Dynamics of Poly(methylmethacrylate).

The secondary relaxation transitions and local conformational dynamics in branched copolymers of methylmethacrylate were studied by the conformational probes method. It is shown that the molecular mass of polymer has no influence on freezing temperature of conformational equilibrium of small probes in polymer. The effective sizes of mobile free volume elements in branched poly(methylmethacrylate)s are less than ones in non-branched analogies.

Key words: secondary relaxation transitions, local dynamics of glassy polymers, free volume, IR-spectroscopy.

Литература

1. Курмаз С.В., Грачёв В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. Синтез, структура, свойства разветвлённых полиметакрилатов // Высокомолекулярное соединение. – 2007. – Т. 49А, № 8. – С. 1480–1493.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. – М.: Мир, 2002. – 292 с.

3. *Chen Y., Shen Z., Pastor-Perez L., Frey H., Stiriba S.-E.* Role of topology and amphiphilicity for guest encapsulation in functionalized hyperbranched poly(ethylenimine)s // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – P. 227–229.
4. *Ремизов А.Б., Камалова Д.И.* Замораживание конформационной подвижности малых молекул (зондов) в стеклообразных полимерах и вторичные релаксационные переходы // *Высокомолек. соед.* – 2007. – Т. 49А, № 5. – С. 779–785.
5. *Kamalova D.I., Remizov A.B.* Conformational probes in study of glassy polymers // *J. Mol. Struct.* – 2006. – V. 798. – P. 49–57.
6. *Boyd R.H., Breitling S.M.* The conformational analysis of crankshaft motions in polyethylene // *Macromolecules*. – 1974. – V. 7, No 6. – P. 855–862.
7. *Huang C.-M., Hellmuth E.W., Jean Y.C.* Positron annihilation studies of chromophore-doped polymers // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – V. 102. – P. 2474–2482.
8. *Крицкая Д.А., Курмаз С.В., Кочнева И.С.* Температура стеклования и архитектура разветвлённых полиметилметакрилатов // *Высокомолек. соед.* – 2007. – Т. 49А, № 10. – С. 1817–1827.

Поступила в редакцию
02.02.09

Камалова Дина Илевна – доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета.
E-mail: dina.kamalova@ksu.ru

Колядко Ирина Михайловна – кандидат химических наук, ассистент Казанского государственного технологического университета.

Ремизов Александр Борисович – доктор химических наук, профессор Казанского государственного технологического университета.

Салахов Мякзюм Халимуллович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и нанофотоники, ректор Казанского государственного университета.